

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-95386

(43)公開日 平成6年(1994)4月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/039				
G 02 B 3/00	Z 8106-2K			
5/20	1 0 1	7348-2K		
G 03 F 7/004	5 2 1			
7/022				

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-267787

(22)出願日 平成4年(1992)9月11日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 堀 義高

山口県下松市東陽 5丁目14番11号

(72)発明者 上村 輝久

山口県新南陽市政所 4丁目10番3号219

(72)発明者 長谷川 正積

山口県新南陽市政所 1丁目17番11号3

(54)【発明の名称】マイクロレンズ用ポジ型感光材料

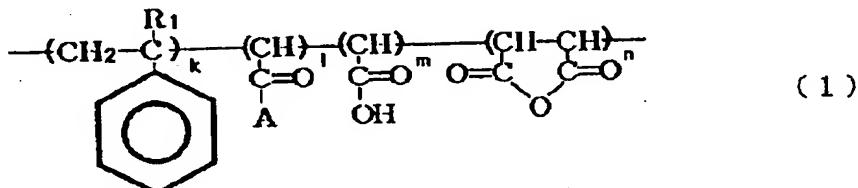
(57)【要約】

【目的】 固体撮像素子、液晶表示素子の製造時に用いられるマイクロ集光レンズ材料を提供する。

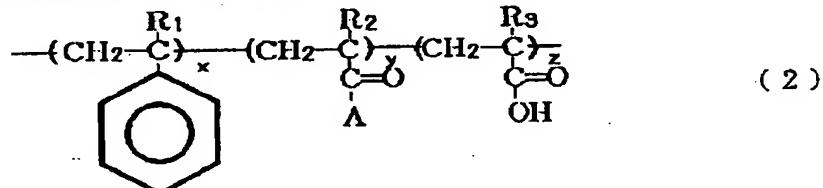
【構成】 アルカリ可溶性樹脂、感光剤として1, 2-ナフチノンジアジドスルホン酸エステル、熱硬化剤としてエポキシ系硬化剤及び溶剤からなるマイクロレンズ用ポジ型感光材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂、感光剤として1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、熱硬化剤としてエポキシ系硬化剤及び溶剤からなることを特徴とするマイクロレンズ用ポジ型感光材料。\*



[式中、R<sub>1</sub>は水素又はメチル基を示し、AはO A<sub>1</sub>又はNA<sub>2</sub> A<sub>3</sub> (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>はそれぞれ水素、炭素数1から6までのアルキル基、炭素数6から12までのアリル基又は炭素数7から12までのアラルキル基を示す。)を示し、k, mはそれぞれ1以上の整数を示し、※



[式中、R<sub>1</sub>は水素又はメチル基を示し、R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>はそれぞれ水素、メチル基、塩素又は臭素を示し、AはO A<sub>1</sub>又はNA<sub>2</sub> A<sub>3</sub> (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>はそれぞれ水素、炭素数1から6までのアルキル基、炭素数6から12までのアリル基又は炭素数7から12までのアラルキル基を示す。)を示し、x, yはそれぞれ0又は1以上の整数を示し、zは1以上の整数を示す。]

【請求項4】 アルカリ可溶性樹脂がビニルフェノール系重合体又はフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂の水素添加物及び/又は水酸基の一部を変性した樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のマイクロレンズ用ポジ型感光材料。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4に記載のマイクロレンズ用ポジ型感光材料に、さらに、硬化助剤を含むことを特徴とするマイクロレンズ用ポジ型感光材料。

【請求項6】 硬化助剤が潜在性熱酸発生剤、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸から選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とする請求項5に記載のマイクロレンズ用ポジ型感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カラー固体撮像素子、カラー液晶表示素子等のカラーフィルター上に形成されるマイクロ集光レンズ材料として使用可能なポジ型感光材料に関するものである。

## 【0002】

\* 【請求項2】 アルカリ可溶性樹脂が下記一般式(1)に示される構造単位からなることを特徴とする請求項1に記載のマイクロレンズ用ポジ型感光材料。

## 【化1】

※1, nはそれぞれ0を含む整数を示す。】

【請求項3】 アルカリ可溶性樹脂が下記一般式(2)に示される構造単位からなることを特徴とする請求項1に記載のマイクロレンズ用ポジ型感光材料。

## 【化2】

【従来の技術】 近年、撮像素子を使用したカラービデオカメラの普及に伴い高画質撮像素子の需要が高まりつつある。そして、高画質化に対応するため、マイクロ集光レンズの形成が行われている。すなわち、マイクロ集光レンズは、通常、撮像素子上に形成されるカラーフィルター層、中間膜、保護膜等の最上部に作製されており、このレンズは、特開平1-91103号、特開平1-246505号、特開平1-257901号、特開平1-263601号等に示されているように、素子の感度が向上する、素子の出力信号の折り返し歪が減少する等の効果があり、マイクロ集光レンズの形成はカラー固体撮像素子の必須条件になっている。

【0003】 マイクロ集光レンズを形成する方法は種々あるが、例えば、特開平1-246505号、特開平3-223702号のように、透明な感光性樹脂を表面保護膜上に塗布し、フォトダイオードに対応する部分に樹脂層が残るように露光、現像した後、パターンを熱処理することによって形成できる。

【0004】 ところで、撮像素子の高性能化は日進月歩で変化しており、マイクロ集光レンズに要求される特性も毎日厳しくなっている。レンズ形成用材料の基本的必要特性は、屈折率が大きい、可視光域での透明性が高い、パターン変形後の耐熱性、耐溶剤性、耐光性が優れていることに加えて、レンズ形成能が優れ、かつ高感度、高解像度なレジスト機能を有していることがあげられる。特に、レンズ形成能については、昨今のフォトダイオードの微細化に伴い、充分な集光能力を備えた曲率

を有する必要があり、例えば、上記のパターンを熱処理する形成方法では、パターンの寸法が変化せずに丸みを持つことが理想に近づく。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】例えば、半導体集積回路用ポジ型フォトレジストをマイクロレンズ材料として使用すると、塗布、プリベーク、露光、現像、熱処理によりマイクロ集光レンズが形成できる。しかしながら、このレンズの実用的な使用は不可能である。その理由は種々あるが、例えば、レンズ形成後、再加熱するとパターンが流れる、透明性が極端に低下するといった問題点が考えられる。

【0006】そこで、この問題を解決するために、アルカリ可溶性樹脂、感光剤として1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、加熱処理によりレンズを形成する際に耐熱性及び耐溶剤性を付与させる熱硬化剤、特にメラミン系硬化剤及び溶剤からなるマイクロレンズ用ポジ型感光材料を提供している（特開平3-223702号）。

【0007】しかし、このポジ型感光材料も耐薬品性等の耐久性に若干不満を抱えており、未だ十分ではない。

【0008】本発明の目的は、上記した問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は上記した必要な特性を充分満足する材料を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような背景をもとに鋭意研究を重ねた結果、ベースポリマーとして芳香環成分とカルボン酸成分とを有したアルカリ\*

\* 可溶性樹脂、またはビニルフェノール系重合体又はフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂の水素添加物及び／又は水酸基の一部を変性した樹脂を用いると透明性に優れており、かつ、感光剤として1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、エポキシ系熱硬化剤及び溶剤から構成されるポジ型感光材料が上述の課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至ったものである。

【0010】すなわち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂、特に、所定の一般式で示される構造単位からなる樹脂、ビニルフェノール系重合体又はフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂の水素添加物及び／又は水酸基の一部を変性した樹脂で、感光剤として1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、熱硬化剤としてエポキシ系硬化剤及び溶剤からなるマイクロレンズ形成用ポジ型感光材料である。

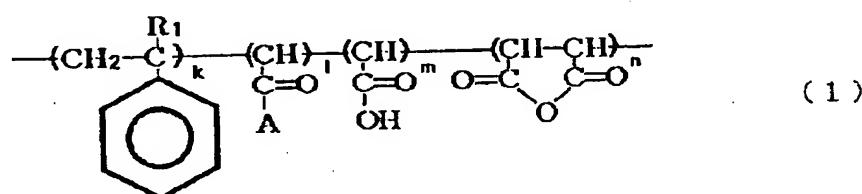
【0011】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0012】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂とは、溶媒に可溶であり、皮膜形成可能であれば特に限定するものではない。これは、感光材料としてのバインダー及びアルカリ現像液溶解性の付与のためである。

【0013】特に、本発明のアルカリ可溶性樹脂は、再加熱時においても透明性を維持するために、下記一般式(1)又は一般式(2)で示される構造単位からなる樹脂であることが好ましい。

## 【0014】

## 【化3】

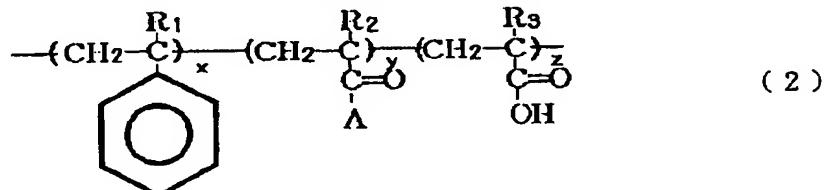


[式中、R<sub>1</sub>は水素又はメチル基を示し、AはOA<sub>1</sub>又はNA<sub>2</sub>A<sub>3</sub> (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>はそれぞれ水素、炭素数1から6までのアルキル基、炭素数6から12までのアリル基又は炭素数7から12までのアラルキル基を示す。)

※す。)を示し、k, mはそれぞれ1以上の整数を示し、1, nはそれぞれ0を含む整数を示す。]

## 【0015】

## 【化4】



[式中、R<sub>1</sub>は水素又はメチル基を示し、R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>はそれぞれ水素、メチル基、塩素又は臭素を示し、AはOA<sub>1</sub>又はNA<sub>2</sub>A<sub>3</sub> (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>はそれぞれ水素、炭素数1から6までのアルキル基、炭素数6から12までのアリル基又は炭素数7から12までのアラルキ

ル基を示す。)を示し、x, yはそれぞれ0又は1以上の整数を示し、zは1以上の整数を示す。]なお、上式におけるA<sub>1</sub>～A<sub>3</sub>のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、イ

ソアミル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等があげられ、アリル基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、ナフチル基等があげられ、アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等があげられ、ベンゼン環は塩素、臭素等のハロゲン、二トロ基、シアノ基等で置換されていてもよい。

【0016】また、アルカリ可溶性樹脂は、再加熱時においても透明性を維持するために、ビニルフェノール系重合体又はフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂の水素添加物及び/又は水酸基の一部を変性した樹脂であることが好ましい。

【0017】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の合成方法は、特に限定するものではないが、例えば以下の方

法で合成できる。  
【0018】一般式(1)で示される構造単位からなるアルカリ可溶性樹脂は、(α-メチル)スチレン/無水マレイン酸共重合体を常法に従い、溶液又は塊状ラジカル重合等により合成した後、アルコール等又はアミンとのエステル化又はアミド化反応により合成できる。また、(α-メチル)スチレン/マレイン酸エステル共重合体を常法に従い、溶液又は塊状ラジカル重合等によつても合成できる。

【0019】一般式(2)で示される構造単位からなるアルカリ可溶性樹脂は、(α-メチル)スチレン/(メタ)アクリル酸、(α-メチル)スチレン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体を常法に従い、溶液ラジカル重合等により合成した後、エステル化又はアミド化または加水分解することにより合成できる。また、エステル化又はアミド化された单量体と多元共重合する方法、さらに、ポリ(メタ)アクリル酸をエステル化又はアミド化する方法によつても合成できる。

【0020】ビニルフェノール重合体又はノボラック樹脂に水素添加する方法は特に限定するものではないが、例えば、特開平1-103604号、特開平2-4254号、特開平2-29751号、特開平2-9752号の方法で合成できる。ビニルフェノール重合体又はノボラック樹脂の水酸基の変性に関しては、アルキル化、アシル化、スルホニル化、グリシジル化等の反応により合成できる。例えば、アルキル化は樹脂とハロゲン化アルキルとを塩基性触媒下にて反応することにより合成でき、同様にグリシジル化もまたエピクロルヒドリン等との反応により合成できる。アシル化、スルホニル化は樹脂とカルボン酸又はスルホン酸又はカルボニルハライド又はスルホニルハライドとを酸触媒又は塩基性触媒下にて反応することにより合成できる。さらに、ビニルフェノール重合体はラジカル共重合可能な2重結合を有した单量体との共重合も可能であり、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヒドロキシチル、メタクリル酸グリシジル等の(メタ)アクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド等の酸ア

ミド類、アクリロニトリル、スチレン等を例示できる。

【0021】本発明における感光剤としては、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルであり、これはアルカリ現像液に対して、未露光部では溶解阻止、露光部では溶解促進効果を付与するためである。

【0022】1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルのエステル成分としては特性を維持できるものであれば特に限定するものではないが、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、フェノール、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸フェニル等をあげることができる。

【0023】本発明における熱硬化剤であるエポキシ系硬化剤としては、分子中に平均して1個以上のエポキシ基をもつ化合物の1種ないし数種の組み合わせからなるエポキシ系硬化剤であれば特に限定するものではなく、

例えば、グリシジルエーテルタイプとして、n-ブチルグリシジルエーテル、2-エトキシヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等があげられ、グリシジルエステルタイプとして、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル等があげられ、脂環式エポキシタイプとして、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(3, 4-エポキシシクロヘキサン)カルボキシレート、3, 4-エポキシー-6-メチルシクロヘキシルメチル(3, 4-エポキシー-6-メチルシクロヘキサン)カルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシー-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタジエンオキサイド、ビス(2, 3-エポキシシクロペンタジル)エーテル等があげられる。本発明における熱硬化剤として、エポキシ系硬化剤を選んだのは、硬化物の耐薬品性向上のためである。

【0024】さらに、熱硬化剤として、特性を低下させない範囲で、他の熱硬化剤、例えば、メラミン系、イソシアネート系、多官能不飽和化合物等を添加してもよい。

【0025】本発明におけるポジ型感光材料に、さらに、熱硬化を促進するための硬化助剤を添加することは、比較的の低温でかつ短時間で硬化を終了させることができ、また、耐薬品性をさらに向上することができるの好ましい。

【0026】ここに、硬化助剤としては、保存安定性が良好で充分な熱硬化性を有するものであれば特に限定す

るものではなく、例えば、潜在性熱酸発生剤、潜在性光酸発生剤、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸、アミン化合物、ポリアミン化合物等が使用できる。特に、保存安定性が良好で、硬化特性に優れしており、取扱いやすいため、潜在性熱酸発生剤、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸が好ましい。具体的には、熱酸発生剤としては、有機ハロゲン化合物、オニウム塩等があげられ、これらのうち、有機ハロゲン化合物としてはトリハロメチル基含有トリアジン化合物やオキサジアゾール化合物等があげられ、オニウム塩としてアリルジアゾニウム塩、(ジ)アリルヨードニウム塩、(ジ、トリ)アリルスルホニウム塩等があげられる。また、カルボン酸無水物は、芳香族としては無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸等があげられ、脂肪族としては無水コハク酸、無水マレイン酸等があげられ、脂環族としては無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等があげられる。カルボン酸は上記酸無水物の開環体が例示できる。

【0027】本発明のポジ型感光材料は、上記したようにアルカリ可溶性樹脂、感光剤として1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、熱硬化剤としてエポキシ系硬化剤及び溶剤から構成されるものであり、その組み合わせに特徴がある。すなわち、樹脂はポリスチレン骨格とカルボン酸とを同時に持つポリマー又はビニルフェノール重合体又はノボラック樹脂の水素添加物及び/又は水酸基の一部を変性した樹脂を用いることによって、アルカリ可溶性で、屈折率が大きく、透明性が良好な系が実現できる。しかも、耐熱性、耐光性に優れ透明性に変化のないことが特徴になる。

【0028】感光剤は1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを用い、上記のアルカリ可溶性樹脂と混合することによって、アルカリ現像液に膨潤しない高解像度のレジストが実現できる。また、エポキシ系硬化剤は耐熱性、耐溶剤性を付与するために必要である。特に、レンズ形成と同時に熱硬化を行うことができるため、工程上非常に有利になる。

【0029】本発明のポジ型感光材料において樹脂と感光剤及び熱硬化剤との組成比は特性を維持できる範囲内で種々変化させることができると、例えば、以下の範囲が好ましい。感光剤は樹脂に対して10~30重量%、熱硬化剤は固形分に対して5~30重量%が良好である。この範囲内では、密着性、透明性、感度、解像度、レンズ形成能が良好な安定した特性を発揮できる。

【0030】本発明のポジ型感光材料は、樹脂、感光剤及び熱硬化剤を固形分が10~40重量部になるように適当な溶剤に溶解して得られる。溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテル及びそのアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエー

ル及びそのアセテート類、ジエチレングリコールモノ又はジアルキルエーテル類、プロピオン酸アルキル及びそのアルコキシ類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、乳酸エチル、ジアセトンアルコール、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等があげられる。これらの溶剤は単独又は2種以上混合して用いることができる。

【0031】また、必要に応じて、塗布性を改良するため、ノニオン系、フッ素系、シリコン系等の界面活性剤を添加してもよい。さらに、必要があれば他の相溶性のある添加物を配合してもよい。

【0032】本発明のポジ型感光材料は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等によるレジストパターン形成のために用いることができ、感度、解像度に優れている。特に、パターン形成後にベーク処理を行うことによって、集光レンズが形成できる。形成されたレンズは屈折率が大きく、透明性、耐熱性、耐溶剤性に優れている。

【0033】本発明のポジ型感光材料を用いて放射線照射によるレジストパターンを形成する際の使用法は特に限定するものではなく、慣用の方法に従って行うことができる。また、レンズパターンはレジストパターン形成後加熱処理を行うことによって得られる。

【0034】例えば、まず、感光性樹脂溶液は本発明のアルカリ可溶性樹脂、感光剤及び熱硬化剤を溶剤に溶解し、濾過(例えば、0.2 μm孔径程度のフィルターにて)によって不溶分を除去することにより調製される。感光性樹脂溶液をシリコンウエハー等の基板上又はシリコンウエハー上にハードベークした樹脂上にスピンドルし、プレベークすることによって感光性樹脂膜が得られる。その後、縮小投影露光装置、プロキシミティーライナー、ミラープロジェクション、電子線露光装置等にて露光を行い、現像、 rinsing することによってレジストパターンを形成できる。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第2アミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ水溶液中にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。塗布、ベーク、露光、現像、rinse 等その他の手法は集積回路等を製造するためのレジストパターン形成における常法に従うことができる。

【0035】以上のようにしてレジストパターンは形成

可能である。次に、レンズパターンは、形成したレジストパターンをまず、UV光にて全面露光を行い透明性を付与した後、ホットプレート上又はコンベクションオーブン中にて100～180℃、好ましくは130～170℃の所定温度、1～30分程度の所定時間加熱処理することによって形成できる。レンズの形状、曲率等は設定条件により任意に選択することができる。

## 【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0037】実施例1

スチレン／無水マレイン酸共重合部分エステル体（共重合比2/1、重量平均分子量5000（GPC測定値、ポリスチレン換算）、アトケムインコポレーテッド製、SMA（商標）-2625）を25g、2、3、4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1、2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）6.0g、多官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エボリード（商標）GT-300）4.0g及びジエチレングリコールジメチルエーテル65gを混合溶解した後、0.2μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0038】次に、シリコン基板上にレジスト溶液を回転塗布により、2.0μm厚のレジスト膜を作成し、90℃、90秒間ホットプレート上にてブリベークを行った。その後、g線縮小投影露光装置（DSW-6300A、GCA）にて露光し、1.2%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像した。パターニングは300mJ/cm<sup>2</sup>で0.7μmL/Sを解像することができた。

【0039】次に、得られた5μmL/SパターンをUV光（PLA-501、キャノン）にて全面露光（LI=30）を行った後、170℃、30分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させレンズパターンを形成した。レンズパターン形成後、200℃で加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかつた。

【0040】レンズパターンの屈折率は1.59であり、レンズ材料として良好な値を示した。

【0041】また、レンズパターンの可視光域での透明性は良好であり、例えば400nmでは97%であった。200℃加熱後も透明性の変化は認められなかつた。

【0042】耐溶剤性は水、イソプロピルアルコール、キシレン、メチルエチルケトン等の溶剤に浸漬したところ表面荒れは観察されなかつた。また、メチルエチルケトンに浸漬した際の膜減り量は0.1μm以下であつた。

## 【0043】実施例2

実施例1のレジスト溶液に、さらに、ベンジル-p-ヒ

ドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート（硬化助剤、三新化学製、SI-100）を0.2g添加してレジスト溶液とした。

【0044】次に、実施例1と同様の方法により、パターニング、レンズ形成を行つた。1.2%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、350mJ/cm<sup>2</sup>で0.8μmを解像することができた。硬化条件は150℃/3分間（ホットプレート）で行うことができ、その際のレンズ形状も良好であった。

10 耐溶剤性も良好であり、メチルエチルケトンに浸漬した際の膜減り量は0.1μm以下であった。

## 【0045】実施例3

ビニルフェノール／メチルメタクリレート共重合体（共重合比1/1、重量平均分子量9000（GPC測定値、ポリスチレン換算））25g、2、3、4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1、2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）6.0g、ソルビトールテトラグリシルエーテル（ナガセ化成工業製、デナコール（商標）EX-611）4.0g、無水トリメリット酸（硬化助剤）1.0g及びジエチレングリコールジメチルエーテル90gを混合溶解した後、0.2μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0046】次に、実施例1と同様の方法により、パターニング、レンズ形成を行つた。1.2%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、500mJ/cm<sup>2</sup>で0.7μmを解像することができた。硬化条件は140℃/5分間（ホットプレート）で行うことができ、その際のレンズ形状も良好であった。

20 耐溶剤性も良好であり、メチルエチルケトンに浸漬した際の膜減り量は0.1μm以下であった。

## 【0047】実施例4

ポリメタリル酸（重量平均分子量6000）の部分ベンジルエステル体（エステル化率：80%、電位差滴定より算出）を25g、2、3、4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1、2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）6.0g、多官能脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業製、エボリード（商標）GT-300）4.0g及びジエチレングリコールジメチルエーテル65gを混合溶解した後、0.2μmフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液を調製した。

【0048】次に、実施例1と同様の方法により、パターニング、レンズ形成を行つた。0.3%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、500mJ/cm<sup>2</sup>で0.8μmを解像することができた。硬化条件は180℃/30分間（ホットプレート）で行うことができ、その際のレンズ形状も良好であった。耐溶剤性も良好であり、メチルエチルケトンに浸漬した際の膜減り量は0.1μm以下であった。

## 【0049】比較例1

11

熱硬化剤（多官能脂環式エポキシ樹脂）を添加しない以外は実施例1と同様のレジスト溶液を用いて、実施例1と同様の方法にて繰返した。

【0050】レンズ形成までは充分可能であったが、200°Cで加熱した際にはパターンは流動し、レンズの形状を維持できなかった。

【0051】また、耐溶剤性においては、例えば、メチルエチルケトンに浸漬したときに溶解した。

【0052】比較例2

熱硬化剤（ソルビトールテトラグリシルエーテル）及び硬化助剤（無水トリメリット酸）を添加しない以外は実施例3と同様のレジスト溶液を用いて、実施例3と同様の方法にて繰返した。

【0053】レンズ形成までは充分可能であったが、200°Cで加熱した際にはパターンは流動し、レンズの形状を維持できなかった。

【0054】また、耐溶剤性においては、例えば、メチルエチルケトンに浸漬したときに溶解した。

【0055】比較例3

熱硬化剤を多官能脂環式エポキシ樹脂からヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、サイメル（商標）303）に変更した以外は実施例1と同様のレジスト溶液を用いて、実施例1と同様の方法にて繰返した。

【0056】レンズ形成能も充分にあり、200°Cで加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。\*

12

\* 【0057】耐溶剤性においては、メチルエチルケトンに浸漬した際の膜減り量は0.3μmであった。

【0058】比較例4

熱硬化剤を多官能脂環式エポキシ樹脂からヘキサメトキシメチロールメラミン（三井サイアナミッド製、マイコート（商標）506）に変更した以外は実施例4と同様のレジスト溶液を用いて、実施例4と同様の方法にて繰返した。

【0059】レンズ形成能も充分にあり、200°Cで加熱処理を行ってもパターンの変形は認められなかった。

【0060】耐溶剤性においては、メチルエチルケトンに浸漬した際の膜減り量は0.3μmであった。

【0061】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明においては、アルカリ可溶性樹脂、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルからなる感光剤、エポキシ系熱硬化剤及び溶剤から構成されるポジ型感光材料を用いるので、高感度かつ高解像度なレジストパターンが作成でき、パターニング後の加熱処理によりレンズを形成することができる効果を有するものである。形成されたレンズは屈折率が大きく、可視光域での透明性、耐熱性、耐光性、耐溶剤性等に優れた特性を有しているため、カラー固体撮像素子、カラー液晶表示素子等のカラーフィルター上に形成されるマイクロ集光レンズ材料として好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

G 0 3 F 7/033

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所